



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad De Ciencias Naturales y Matemáticas

Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales

**“Optimización del tratamiento anticorrosivo en la cima de la
torre de destilación atmosférica de diesel 2”**

PROYECTO DE GRADUACIÓN

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

Jazmín Elena Huiracocha Alejandro

GUAYAQUIL- ECUADOR

Año: 2015

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por todas las oportunidades y bendiciones recibidas, por permitirme día a día salir adelante y no dejarme rendir.

A mis padres y hermanos por su amor y apoyo incondicional.

A mi directora de proyecto la PhD Olga González por ser un ejemplo de perseverancia, dedicación y esfuerzo. Por aceptar ser mi guía en la realización de este proyecto a pesar de todos los obstáculos, mi agradecimiento y cariño eterno.

A Gustavo por apoyarme de manera incondicional sobre todo en la realización de este proyecto.

A Andrea por ser una verdadera amiga desde que empezamos la universidad, por todas esas batallas que hoy hacen realidad esta victoria.

A Marco Daniel por su cariño y apoyo, por dejarme los mejores recuerdos de la universidad.

Mi más profundo y sincero agradecimiento a las autoridades de la FCNM y colaboradores del DCQA por brindarme su ayuda para culminar este proyecto.

Jazmín Elena Huiracocha Alejandro

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi Mamá por ser mi más grande amor y mi motivo para seguir adelante.

A mi Papá porque a pesar de todo sé que me ama y no ha dejado de apoyarme.

A mis hermanos Tito y Vanessa por estar siempre preocupados por mí, porque sé que están orgullosos de verme alcanzando este sueño.

A mis tíos, especialmente a los que ya no están físicamente conmigo pero siempre me demostraron su apoyo y anhelaban verme convertida en una profesional.

Jazmín Elena Huiracocha Alejandro

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

MSc. Oswaldo Valle
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Ph. D Olga González
DIRECTORA DE PROYECTO

Dr. David Matamoros
VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Graduación, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

Jazmín Elena Huiracocha Alejandro

RESUMEN

Durante el proceso de refinado de crudo en una planta topping se genera un medio ácido por la hidrólisis de cloruros presentes, esta atmósfera de cloruro de hidrógeno en estado gaseoso no aporta corrosión pero al contacto con agua producto de la condensación del fluido en el domo de la torre fraccionadora, se convierte en un medio altamente corrosivo por lo que es necesario mitigar su acción con la adición de aminas para controlar y neutralizar la corrosión, además de otras buenas prácticas como son agua de lavado al desalador y al domo y la inyección de hidróxido de sodio para minimizar la acción del ácido clorhídrico. Estas prácticas prolongan las corridas de la planta, evitan paradas no programadas, incrementan la vida útil de los equipos, reducen las emergencias provocadas por daños asociados a la corrosión que pueden ser fatales y por ende los riesgos a las personas que laboran en el área.

Existen cinco plantas topping en la Amazonia Ecuatoriana que producen diesel 2 utilizado en la generación eléctrica de los diferentes campos petroleros, estas unidades necesitan de un programa para precautelar sus instalaciones de la corrosión es por esto que elegimos una de ellas para que sea objeto de este estudio de manera que podamos controlar la corrosión en la cima de la torre de destilación mediante la dosificación de hidróxido de

sodio al 7%, se determinó esta concentración ya que a mayor concentración y debido a las características del crudo de esta región es probable que quede hidróxido sin reaccionar y atacar el acero inoxidable y otras aleaciones en hornos, produciendo fragilización cáustica, además de que puede formar espuma en la cima de la torre atrofiando el proceso. Y a menor concentración no se obtiene los resultados requeridos. Finalmente, con la adición de hidróxido de sodio al 7 % se logró reducir la formación de cloruros de calcio y magnesio y controlar la corrosión en la torre atmosférica y vida útil de los equipos.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	VII
ÍNDICE GENERAL.....	IX
SIMBOLOGÍA	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIV
ÍNDICE DE TABLAS	XV
CAPÍTULO 1	16
1. Introducción	16
1.1. Objetivos.....	18
1.1.1. Objetivo general	18
1.1.2. Objetivos específicos.....	18
1.2. Metodología general	19
CAPÍTULO 2.....	21
2. Marco teórico	21
2.1. Campos petroleros en la Amazonia.....	21
2.2. Características del crudo	22
2.3. Destilación atmosférica (topping).....	23

2.4. Parámetros termodinámicos	26
2.4.1. Temperatura de transferencia	26
2.4.2. Presión de trabajo	26
2.4.3. Temperatura de cabeza	26
2.4.4. Temperatura del corte.	26
2.4.5. Inyección de vapor	27
2.5. Planta Topping.....	27
2.6. Corrosión	30
2.6.1. Tipos de corrosión	35
2.6.1.1. Corrosión uniforme.....	35
2.6.1.2. Corrosión húmeda.....	36
2.6.1.3. Corrosión seca	36
2.6.1.4. Corrosión localizada.....	36
2.6.1.5. Corrosión Galvánica.....	37
2.6.1.6. Corrosión por erosión.....	37
2.6.1.7. Corrosión por agrietamiento.....	37
2.6.1.8. Corrosión por picadura	38
2.6.1.9. Corrosión Intergranular	39
2.6.1.10. Corrosión por esfuerzo.....	39

2.6.1.11.	Corrosión por dióxido de carbono	39
2.6.1.12.	Corrosión por oxígeno	40
2.6.1.13.	Corrosión por ácido sulfhídrico	40
2.6.1.14.	Corrosión por ácido clorhídrico	40
2.6.2.	Fenómeno de corrosión producido en la cima de la torre de destilación	41
2.6.3.	Agentes corrosivos del crudo	43
2.6.4.	Factores físicos que influyen en la corrosión.....	44
2.7.	Medidas de protección anticorrosivas en torres de destilación	45
2.7.1.	Inyección de hidróxido de sodio	48
2.7.2.	Detección de fisuras por corrosión y stress de los metales.....	51
2.8.	Medición de la corrosión en la cima de la torre de destilación.....	54
2.9.	Principales daños causados por la corrosión en equipos	55
CAPÍTULO 3.....		59
3.	Procedimiento.....	59
3.1.	Área de trabajo	59
3.2.	Materiales y métodos.....	59
3.2.1.	Equipos.....	59
3.2.2.	Materiales	60

3.2.3. Reactivos.....	60
3.3. Análisis Preliminares.....	61
3.4. Condiciones Experimentales.	65
3.5. Propósito de la prueba.....	70
3.6. Desarrollo de la prueba.....	70
CAPITULO 4.....	74
4 Resultados.....	74
4.1 Resultados obtenidos en la prueba	74
4.2 Análisis de rentabilidad.....	79
CAPÍTULO 5.....	81
5 Conclusiones y recomendaciones.....	81
5.1 Conclusiones	81
5.2 Recomendaciones	83
BIBLIOGRAFÍA.....	85

SIMBOLOGÍA

°C	Grados Celsius
%	Porcentaje
Lb.h ⁻¹	Libra por hora
°F	Grados Fahrenheit
Bpd	Barriles por día
LI	Indicador de nivel
PI	Indicador de Presión
N	Normalidad
Gpd	galones por día
Ptb	libras de cloruro de sodio por 1000 barriles de crudo
mEq	miliequivalentes
mpy	milésimas de pulgadas por año

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de la metodología general	19
Figura 2. Ubicación Geográfica de los Campos Petroleros	22
Figura 3. Diagrama de destilación atmosférica	25
Figura 5. Registro de Cloruros	61
Figura 6. Registro tasa de corrosión	62
Figura 7. Registro de hierro	63
Figura 8. Registro de pH.....	64
Figura 9. Mezcla de ferrover en muestra	66
Figura 10. Adición de dicromato de potasio	67
Figura 11. Titulación con nitrato e plata	68
Figura 12. Medición de pH.....	69
Figura 13. Medición de corrosión.....	70
Figura 14. Punto de inyección con quill-línea de ingreso.....	72
Figura 15. Cubeto que contiene el tanque de sosa caustica y facilidades de inyección.....	73
Figura 16. Cloruros vs hidróxido de sodio.....	76
Figura 17. Relación hidróxido de sodio/pH/neutralizante.....	77
Figura 18. Velocidad de corrosión/hierro vs inyección de hidróxido de sodio.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Productos obtenidos en la destilación primaria y sus temperaturas	25
Tabla 2. Cronograma de dosificación	71
Tabla 3. Resultados análisis y dosificación.....	754

CAPÍTULO 1

1. Introducción

Se ha estimado que el 80% de las fallas que ocurren en operaciones de producción y tuberías son causadas por corrosión. El objetivo principal cuando ocurren las fallas consiste en establecer, si la causa es la corrosión, cuáles son las razones específicas y cómo pueden ser evitadas en el futuro.

El crudo extraído de los campos petrolíferos contiene entre otras impurezas, cloruros de sodio, magnesio y calcio. Estas sales se hidrolizan a las condiciones de operación del proceso de destilación, formando ácido clorhídrico, el cual corroe las unidades de proceso como intercambiadores de calor y tope de la columna de destilación, lo que incluye la cúpula, platos, copas de burbujeo y accesorios del sistema.

Un análisis económico incluyendo solo los costos directos ocasionados por las medidas preventivas, de mantenimiento, o por la sustitución de las partes corroídas nos arroja pérdidas económicas anuales en el sector petrolero. Una evaluación más real deberá incluir los costos indirectos, como son la pérdida de producción, costos de parada de planta, coeficientes de seguridad en el diseño para prevenir los desgastes provocados por la corrosión, o

disminución de la calidad en la producción a consecuencia de la contaminación por los productos de la corrosión, entre otras.

Es así que la disminución de los efectos de la corrosión en la columna de destilación primaria es importante para la reducción de las pérdidas económicas directas e indirectas en esta unidad, justifica la mejora mediante del tratamiento químico para control de corrosión en la cima de la planta topping mediante la inyección de hidróxido de sodio.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

El presente proyecto tiene como objetivo realizar la mejora en el sistema del control de corrosión en la cima de la torre topping, por medio de la dosificación de hidróxido de sodio, para reducir a lo mínimo la formación de cloruro de calcio y magnesio presentes en el agua de formación que tiene el crudo, los cuales en condiciones del proceso se hidrolizan formando ácido clorhídrico, que es altamente corrosivo y por ende sumamente perjudicial para los equipos.

1.1.2. Objetivos específicos.

- Seleccionar dosificación óptima del hidróxido de sodio (reducción de valores como pH, hierro y ácido clorhídrico) para retardar la corrosión en la cima de la torre y/o equipos.
- Comprobar la reducción de la formación de sales mediante análisis de cloruros, hierro y pH.
- Monitorear el comportamiento de la probeta de resistencia eléctrica (Microcorr) para evaluar la velocidad de corrosión.
- Establecer condiciones del tratamiento y recomendaciones para retardar el grado de corrosión en la cima de la torre de destilación.

1.2. Metodología general

La metodología que se estableció para el proyecto está dividida en etapas representadas en la figura.



Figura 1. Etapas de la metodología general

Etapa 1: De acuerdo a los análisis diarios de la calidad del agua utilizada en el proceso topping se evidencia una alta concentración de hierro y cloruros, esto hace que se planteen mecanismos para reducir estos parámetros, como por ejemplo el agua de lavado en la cima de la torre e inyección de hidróxido de sodio. Entre las condiciones analíticas a establecer se encuentran: dosificación de muestra y concentración del hidróxido de sodio a utilizar.

Etapa 2: La mediciones de parámetros se realizarán con el equipo en marcha. Una vez establecida la dosificación y concentración adecuada del hidróxido de sodio, se realizaran análisis de hierro, cloruros y se medirá los mpy (milésimas de pulgadas por año) de la probeta de corrosión para comprobar la efectividad del tratamiento en prueba.

Etapa 3: Luego de la ejecución de ensayos se realizarán gráficos comparativos para interpretar la tendencia de los parámetros analizados y así concluir si existe reducción en la velocidad de corrosión.

CAPÍTULO 2

2. Marco teórico

2.1. Campos petroleros en la Amazonia

En febrero de 1999, El Presidente de la República, Dr. Jamil Mahuad firmó el decreto ejecutivo por el cual más de un millón de hectáreas en los parques nacionales de Cuyabeno y Yasuní quedaron protegidas de cualquier actividad petrolera, maderera, minera y de colonización.

Se construyeron instalaciones modernas requeridas para el procesamiento del petróleo, facilidades que permiten un adecuado y técnico manejo de la actividad petrolera que, por realizarse dentro de un área protegida, como es el Yasuní, requieren de cuidados especiales y de la utilización de técnicas que permitan integrar las necesidades de desarrollo del Ecuador y la conservación de la Amazonía. El petróleo que se produce en este campo petrolero, es transportado hasta Lago Agrio a través de un oleoducto subterráneo de 120 kilómetros de longitud con los más innovadores sistemas y estándares de seguridad. De manera general la composición del crudo es una mezcla de petróleos que varía desde los 12.5° hasta los 18.6° API, de acuerdo a lo cual la producción en promedio tiene 15° API y por lo tanto es un crudo pesado, cuya producción se caracteriza por importantes

La producción acumulada de petróleo en 2014 fue de 16.364.991 barriles que equivale a una producción promedio de 44.836 barriles por día

- La producción promedio de fluido fue de 946.569 Bpd.
- La cantidad de pozos productores en extracción efectiva en promedio durante 2014 fue de 153 y 28 pozos inyectores que son utilizados para reinyectar todo el volumen de agua producida. (2)

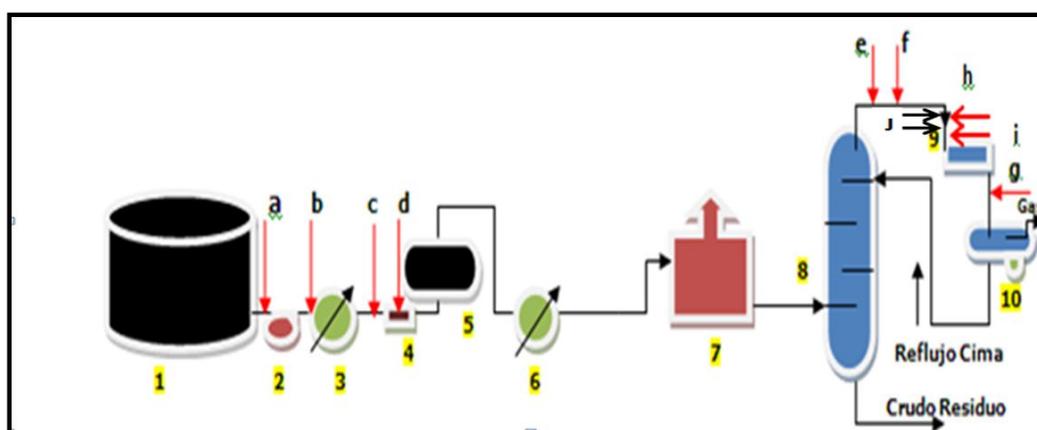
2.3. Destilación atmosférica (topping)

El petróleo crudo como una mezcla compleja de hidrocarburos sería muy difícil de utilizar en industrias como la petroquímica, automotriz, o para generación eléctrica sin antes ser procesado, todos los procesos de refinado, separación físico-química se basan en la separación de los diferentes hidrocarburos de acuerdo a sus distintos puntos de ebullición sin originar nuevos compuestos.

En las refinerías este proceso se lleva a cabo primeramente eliminando el agua y la sal en un desalador para evitar daños por corrosión, luego se calienta el crudo en un horno tubular a unos 350-360°C, el petróleo se bombea a la parte inferior de una torre de fraccionamiento que puede sobrepasar los 50 metros de altura, con una presión aproximada a la atmosférica, en su interior se encuentran a diferentes alturas bandejas o

platos perforados que provocan la condensación de los vapores, una vez que ingresa el petróleo se separa en vapor y líquido, los hidrocarburos que contienen un elevado punto de ebullición y que no se han vaporizado caen al fondo de la torre, los productos livianos con menor punto de ebullición suben por la columna burbujeando a través de los orificios en los platos y llegan a un condensador, ya líquido el producto, una parte de éste es bombeado fuera y otra regresa a la torre por la parte superior, esta carga de producto se llama reflujo y va cayendo de plato en plato mezclándose con el vapor que asciende produciendo así elementos más puros que suben y el líquido acarreado a los más pesados hacia el fondo.

Luego del proceso mencionado dependiendo de la temperatura podemos obtener fracciones de compuestos como son: gas, nafta ligera, nafta pesada, queroseno, gasoil o diesel y fuel oil. Las proporciones que se pueden obtener de estos productos varían dependiendo del crudo pero la temperatura de ebullición es la que determinará siempre la separación.



Diaflujo del proceso	
1. Tanque de Crudo	a) Dosificación de demulsificante
2. Bomba de Carga	b) Dosificación de antifouling
3. Intercambiador primario	c) Inyección de agua de lavado del desalador
4. Válvula mezcladora	d) Válvula mezcladora
5. Desalador	e) Dosificación fílmica
6. Intercambiador secundario	f) Dosificación neutralizante
7. Horno	g) Cupón de corrosión
8. Torre de destilación	h) Dosificación fílmica punto medio de la bajante
9. Aeroenfriador	i) Dosificación neutralizante punto medio de la bajante
10. Acumulador de cima	j) Inyección de agua de lavado en la bajante de la cima

Figura 3. Diagrama de destilación atmosférica

Tabla 1. Productos obtenidos en la destilación primaria y sus temperaturas

	PRODUCTO	TEMPERATURA	APLICACIONES
FRACCIONES LIGERAS	Gas de refinería	<20°C	Combustible para la refinería
	GLP	<20°C	Doméstica e industrial
	Nafta Liviana	40-150°C	Combustible para automóviles
FRACCIONES MEDIAS	Queroseno	170-250°C	Lámpara de alumbrado Combustible para turborreactores
	Diésel	250-320°C	Combustible para motores diésel Doméstica
FRACCIONES PESADAS	Fuel oil ligero	340-400°C	Combustible para buques, locomotoras, etc.
	Fuel oil pesado	400-500°C	Materia prima para lubricantes, ceras, cremas y aceites.
	Asfalto	>500°C	Pavimentación, techado, impermeabilización, etc.

2.4. Parámetros termodinámicos

2.4.1. Temperatura de transferencia

Es la temperatura máxima a la que se puede elevar el crudo para vaporizarlo antes de que ingrese a la torre de destilación atmosférica.

2.4.2. Presión de trabajo

Es la presión a la cual se lleva a cabo el proceso de destilación. Se requiere trabajar a la menor presión posible ya que afecta directamente el equilibrio líquido-vapor.

2.4.3. Temperatura de cabeza

Es la temperatura en la zona superior de la torre de destilación, se puede controlar con el reflujo de cabeza, el cual es la fuente fría que se genera por el contacto de la corriente de líquidos con los vapores llegando así al equilibrio líquido-vapor.

2.4.4. Temperatura del corte.

Es la temperatura en la que se realiza la extracción lateral de un hidrocarburo. Dicha temperatura es controlada con el reflujo de cabeza y

reflujos circulantes. Los reflujos circulantes son semejantes al reflujo de cabeza pero además precalientan el crudo recuperando energía.

2.4.5. Inyección de vapor

El vapor o incondensables en la torre de destilación disminuyen la presión parcialmente a los hidrocarburos, estableciendo nuevos equilibrios vapor-líquidos, ayudando a la vaporización de los componentes más volátiles. Esto es aplicable tanto en la torre principal como en los strippers de los cortes laterales.

2.5. Planta Topping

La torre atmosférica donde realicé mi proyecto está diseñada para soportar 90 psi, tiene una altura de 12 metros y un diámetro interno de 1.5 metros y la temperatura máxima de diseño es de 75°F.

Luego de que el crudo abandona con una temperatura aproximada entre 620° a 680°F, por haber inyectado vapor al horno a esta temperatura sale parcialmente vaporizado e ingresa a la torre por el plato de ingreso (zona de enriquecimiento), plato número 10, por debajo del último plato ingresa una línea de vapor que debe estar en los 400Lb·h⁻¹, además se cuenta con un medidor de presión diferencial entre el tope de torre y el fondo.

Es en la torre de fraccionamiento donde se produce los diferentes cortes correspondientes a los 14 platos de acuerdo a un gradiente de temperatura ebullición-condensación. El residuo que quedase en el fondo puede ser inyectado por vapor para poder eliminar las colas volátiles. Por la parte superior abandona el tope de torre la nafta con una gravedad de 50°API (sg=0,780) se condensa en el aerofriador I-2 que trabaja a una presión máxima de 90 psi, mediante unas hélices disminuye la temperatura de la nafta a aproximadamente 165° a 185°F, los valores de alarma de alto-alto están entre 150° y 250°F y su presión controlada por PI-08 (indicador de presión) debe ser de 2 a 15psi. El diésel oil puede salir hacia el Stripper de diésel D-3 por el plato de extracción número 3 y por el número 4. El rango de trabajo de la torre para extraer del plato 4 está entre los 450° y 520°F, si se opta por trabajar en el plato 3 el rango es de 520° a 570°F para esta condición la temperatura de entrada a la torre debe de ser de 610° a 635°F. Este diésel obtenido tiene una gravedad de aproximadamente 31° API a 60°F (sg=0,8606).

Como ya se mencionó anteriormente del fondo de la torre sale el residuo que se controla mediante un indicador de nivel (LI) que regula una válvula el porcentaje de nivel de la torre este debe estar entre el 30% y 40% para que luego retorne al tren de intercambiadores I-1G/H. A la salida de la nafta del tope de la torre inyectan aditivos mediante las bombas P-A/B, la torre cuenta con una entrada para limpieza en la parte superior de 24" (61cm), y en cada

zona a la altura de cada plato de fraccionamiento existen conexiones de ensayo de temperatura con vaina.

Esta planta topping genera aproximadamente 1700Bpd de diesel con una carga de entrada de 7200 Bpd, 16.5° API y una densidad corregida a 15°C de 0.963, con un crudo residuo que abandona la planta de 3350 Bpd, de 10° API y una densidad corregida a 15°C de 0.996. La extracción superior (nafta) y el residuo se devuelven a los tanques de almacenamiento del crudo. El diésel obtenido abastece el sistema de generación eléctrica, además usando el equipo de bombeo el diésel se transfiere desde la planta topping a todo el campo petrolero.

2.6. Corrosión

Según el manual de corrosión de Herbert H. Uhlig: La corrosión es la destrucción de un metal por reacción química o electroquímica con su ambiente.

Los metales normalmente no existen en la naturaleza como sustancias puras, la transformación de estos minerales en forma de sales, óxidos, etc., requiere de una energía para convertirlos a metales puros; y de igual forma esta energía es liberada cuando el metal sufre un proceso de corrosión.

Todos los problemas de corrosión que ocurren en los sistemas de producción de crudo y gas son debidos a la presencia de agua, el cual es un proceso de naturaleza electroquímica.

La corrosión es un proceso electroquímico, entonces para que la corrosión ocurra, una corriente eléctrica debe pasar a través del metal a corroerse. Para esto debe existir una fuente de voltaje y un circuito eléctrico completo.

Fuente de voltaje: es la energía almacenada durante el proceso de refinación del metal original. Los metales requieren diferente cantidad de energías para ser refinados, esto a su vez origina diferentes tendencias a ser corroído. Esta energía puede ser medida y es mostrada en la serie galvánica o

electroquímica la cual es una comparación de las fuerzas electromotrices (EMF) de cada metal cuando está inmerso en el agua.

La EMF es el voltaje requerido para perder o ganar electrones. Los valores EMF son función del metal y las características fisicoquímicas del agua.

Circuito eléctrico: se compone de ánodo, cátodo y electrolito.

Ánodo: Es la parte de la superficie metálica que se corroe o disuelve en el electrolito.



Esta pérdida de electrones es llamada oxidación. El ion hierro va en solución y los dos electrones son dejados en el metal.

Cátodo: es la porción de la superficie metálica que no se disuelve. Es el lugar de la reacción química que absorbe los electrones generados en el ánodo. Los electrones generados viajan a través del metal hacia la superficie catódica.

Existen dos principales posibles reacciones en el cátodo

- Reacción de evolución de hidrógeno



- Reacción de absorción de oxígeno



Electrolito: las reacciones anteriores solamente ocurrirán si la superficie metálica está cubierta por esta solución eléctricamente conductiva.

El agua es un electrolito cuya conductividad eléctrica incrementa en función de la cantidad de sales o incremento de iones. El electrolito conduce la corriente desde el ánodo hacia el cátodo. La corriente entonces fluye hacia el ánodo a través del metal complementando así el circuito.

La combinación del ánodo, cátodo y electrolito es llamada celda de corrosión.

En términos técnicos, la corrosión ha sido descrita como la destrucción de un metal por reacción química o electroquímica por el medio ambiente y representa la desigualdad entre una operación libre de contratiempos con gastos en operaciones muy elevadas.

Por tanto la corrosión es una reacción química (oxirreducción) en la que intervienen tres factores: una pieza manufacturada, el ambiente y el agua, o por medio de una reacción química.

Los factores más conocidos son las alteraciones químicas de los metales a causa del aire, como la herrumbre del hierro y el acero o la formación de platina verde en el cobre y sus aleaciones (bronce y latón).

La corrosión es una anomalía mucho más amplia que afecta a todos los materiales (aleaciones, cerámicas, polímeros, etc.) y todos los ambientes (medios acuosos, atmósfera, alta temperatura, etc.).

Es un inconveniente manufacturero cuantioso, pues puede causar eventualidades (ruptura de una pieza) y simboliza un costo admirable, ya que puede evaluarse en escasos segundos al disolverse 5 toneladas de acero en la tierra.

El grado de corrosión:

- Depende básicamente de las condiciones de operación de la unidad.
- El tipo de crudo que se va a refinar.
- Naturaleza y concentración de los elementos corrosivos.
- Diseño del sistema.

Además existen dos clases de pérdidas por corrosión desde el punto de vista económico.

Directas: las pérdidas directas son las que afectan de manera inmediata cuando se produce el ataque corrosivo. Estas se pueden clasificar en varios tipos también, de las cuales las más importantes son el costo de las reparaciones, las sustituciones de los equipos deteriorados y costos por medidas preventivas.

Indirectas: se consideran todas las derivadas de los fallos debidos a los ataques de corrosión. Las principales son la detención de la producción debida a las fallas y las responsabilidades por posibles accidentes, podemos mencionar:

- Pérdidas por interrupción de la producción: se refiere a las originadas por paradas súbitas de planta.
- Pérdidas de producto: como pérdidas de combustibles y productos por fugas, originadas por corrosión en tanques y tuberías y la consecuente contaminación al medio ambiente
- Pérdidas por contaminación de producto: originadas por picaduras en intercambiadores de calor de productos negros, como residuales o crudo versus gasolinas, kerosenes y diésel.
- Pérdidas de rendimiento: por formación de productos de corrosión en el interior de tubos, lo que reduce los coeficientes de transferencia de calor cuando forman parte de un intercambiador o producen obstrucciones parciales que obligan a aumentar la capacidad de bombeo.
- Pérdidas por sobredimensionado: teniendo en cuenta el espesor de pared que se prevé se va a perder por corrosión a lo largo de la vida del equipo.

- Pérdidas por accidentes derivados de la corrosión: las lesiones o la muerte de personas por explosión de tuberías por problemas de corrosión.

Problemática de la corrosión: es que la corrosión afecta principalmente a esta clase de elementos de los cuales la mayoría son bastantes serios, va produciendo un deterioro considerable en las clases de metales que afecta, los cuales con el tiempo, si no son tratados, inducen a su completa destrucción, lo cual implica enormes pérdidas económicas y de producción.

2.6.1. Tipos de corrosión

2.6.1.1. Corrosión uniforme

Ocurre cuando las superficies anódicas y catódicas permanecen cambiando y la corrosión aparece más o menos uniformemente sobre toda la superficie expuesta. El metal llega a ser progresivamente más delgado y puede llegar a fallar.

La corrosión uniforme causa la menor preocupación ya que la vida de servicio puede ser estimada con base en simples pruebas de laboratorio.

2.6.1.2. Corrosión húmeda

Requiere de humedad en la atmósfera y se incrementa su provocación con el contenido de humedad. Cuando la humedad excede un valor crítico, el cual está alrededor del 70 % de humedad relativa, una película delgada invisible de humedad se formará sobre la superficie del metal, proveyendo un electrolito para transferir corriente. El valor crítico depende de las condiciones de la superficie tal como limpieza, productos de corrosión formados por presencias de sales u otros contaminantes que son hidrocópicos y pueden absorber agua en humedades relativas muy bajas.

2.6.1.3. Corrosión seca

En ausencia de la humedad, muchos metales se corroen muy lentamente a temperaturas ambiente.

2.6.1.4. Corrosión localizada

La corrosión localizada se produce cuando las alargaciones (de oxidación) y las catódicas (de reducción) están separadas unas de otras dando lugar a la disolución del metal en un área restringida. Puede ocurrir tanto a escala microscópica como macroscópica de diversas formas.

2.6.1.5. Corrosión Galvánica

Ocurre cuando dos diferentes metales están en contacto con otro y expuestos a un electrolito corrosivo.

El que posea la capacidad de disminuir el negativo originará una oxidación y por lo contrario el metal o especie química que demuestre un potencial de reducción más positivo procederá como una reducción. Este par de metales constituye la llamada pila galvánica. En donde la especie que se oxida (ánodo) cede sus electrones y la especie que se reduce (cátodo) acepta los electrones.

2.6.1.6. Corrosión por erosión

Es una aceleración en la rapidez de acometida corrosiva, en lo que relaciona al desplazamiento relativo entre un fluido y un espacio metálico. Ocurre cuando el metal es sometido en un ente corrosivo y a una modificación de destrucción mecánico.

2.6.1.7. Corrosión por agrietamiento

El proceso corrosivo desencadenante, tanto de las picaduras, como de las microfisuras incipientes y las grietas resultantes, se origina cuando la película de óxido que actúa como medio de protección del metal, se fracciona en una

determinada zona puntual, dando lugar a la aparición de los primeros deterioros, los cuales, dada su dificultad de observación pueden desembocar en procesos quebradizos y de rotura de las estructuras, muy común en los casos de severa profundidad de la afectación.

2.6.1.8. Corrosión por picadura

Es la forma de corrosión de mayor dificultad de predicción y con mayor impacto. Se presenta como pequeños orificios en la pared, tan pequeños que a veces solamente se pueden detectar por escapes de líquido o por pruebas hidrostáticas. Ocurre como un proceso de disipación anódica en el mismo sitio donde la pérdida de metal es acelerada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo mucho mayor.

El O_2 , H_2S y CO_2 son especies comúnmente encontradas y que causan picaduras en los sistemas de crudo, agua y gas.

Altos niveles de cloruros aceleran las picaduras ya que crean un medio agresivo dentro del punto mismo de la picadura

2.6.1.9. Corrosión Intergranular

Esta forma de corrosión localizada ocurre a lo largo de los bordes de los granos. Esto resulta de una estructura metalúrgica que hace más susceptible al ataque en los bordes que en los granos mismos. Este impacto puede ser minimizado con un especial cuidado y control de la composición química.

2.6.1.10. Corrosión por esfuerzo

Este tipo de corrosión es causada por una interacción de fuerzas químicas y físicas cualquiera de las cuales por sí solas no causarían corrosión. Es decir la corrosión por esfuerzo resulta de la exposición de una aleación bajo stress aun ambiente corrosivo particular.

El resultado del efecto combinado es una falla por friabilidad de un metal normalmente dúctil.

2.6.1.11. Corrosión por dióxido de carbono

La corrosión por CO₂ es conocida como corrosión dulce. El CO₂ se disuelve e ioniza en el agua para formar ácido carbónico.

2.6.1.12. Corrosión por oxígeno

El oxígeno es el gas más corrosivo en presencia de agua. Prevenir las entradas de oxígeno a los sistemas suele ser un buen control de corrosión. También se puede prevenir con adiciones de secuestrantes de oxígeno e inhibidores de corrosión.

2.6.1.13. Corrosión por ácido sulfhídrico

La corrosión por H₂S puede llevar a sulfidación del material y producir rompimiento por stress. Este tipo de corrosión se ve típicamente representada en picado de poca profundidad y forma redondeada.

2.6.1.14. Corrosión por ácido clorhídrico

El ataque ácido es el principal problema de corrosión en las unidades de crudo. La corrosión es siempre debida a bajo pH pero los mecanismos físicos y químicos pueden variar entre unidades. Se produce cloruro de hierro y sulfuro de hierro.

2.6.2. Fenómeno de corrosión producido en la cima de la torre de destilación

Una de las principales causas de la corrosión en la torre de destilación es por una mala desalación del crudo, ya que al entrar a la torre trae consigo impurezas ya sea por el tratamiento o la eficiencia de la desaladora, lo que conlleva a una cantidad de contaminantes que producen la corrosión.

Otra causa de corrosión en la cima de la torre de destilación es el resultado de dos gases liberados en la unidad como son el sulfuro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno gaseosos.

La corrosión causada por el sulfuro de hidrógeno es porque viene en medio del crudo, a causa de las moléculas de azufre craqueadas en el horno de la destilación atmosférica, depende de la cantidad de azufre contenido en el crudo que se va a refinar a altas temperaturas. Sin embargo, cuando pasa a la fase acuosa se convierte en ácido sulfhídrico corrosivo.

La corrosión que es causada por el cloruro de hidrógeno, se crea a causa de sales inorgánicas en el crudo, provenientes de los pozos productores y del envío en el cual la contaminación es inevitable.

El crudo cuando brota del yacimiento o depósito poroso se lo traslada mediante el método de producción, minimizando su presión y temperatura

por lo que dan como solución: solubilidad de las sales en el agua asociados con el crudo, en lo cual el agua está saturado en sales.

El agua se evapora y esto causa que se formen cristales de sal en las tuberías y en el crudo.

Las sales inorgánicas comúnmente llamadas cloruros:

Cloruro de Sodio ----- NaCl (cerca de un 75 % de sales).

Cloruro de Magnesio ----- MgCl_2 (cerca de 15 % de sales).

Cloruro de Calcio ----- CaCl_2 (cerca de 10 % de sales).

Análisis previos determinan que el contenido de agua en este crudo está en un rango de 0.1 y 0.6 % de volumen cuando va hacia la refinación.

Las sales inorgánicas tienden a dar problemas como:

- Riesgos de suciedad, cuando reposan en los intercambiadores o pre-calentadores del crudo.
- Producción del gas cloruro de hidrógeno causada por la Hidrólisis a altas temperaturas en el horno.

2.6.3. Agentes corrosivos del crudo

El control de la corrosión se realiza con productos químicos a base de aminas que permiten neutralizar el ácido y formar protectores en las paredes de los equipos, para luego pasar al proceso de refinación, ganando temperatura por medio de los intercambiadores de calor.

La corrosión no es causada por la propia amina, pero si los resultados de los gases disueltos de los ácidos (CO_2 y H_2S), producto de la degradación de amina, sales de amina estable al calor y otros contaminantes.

La corrosión depende de las prácticas de diseño y ejecución, el tipo de amina, aglutinación de amina, contaminantes, temperatura y velocidad. La tasa de corrosión aumenta al elevarse la temperatura, dicha temperatura es $104\text{ }^\circ\text{C}$.

La rapidez de la corriente de la trayectoria influirá en la velocidad de corrosión y la circunstancia del altercado. La corrosión es continuamente uniforme, en elevadas aceleraciones y turbulencias trasladan pérdidas de espesor en líneas.

Las sales son básicamente las mayores contaminantes en el crudo, por ende para no presentar problemas de corrosión, en la cima de la torre de destilación de la planta topping, la desoladora tiene que tener un excelente

nivel o eficiencia para este tratamiento, de lo contrario presentara un gran porcentaje de problemas de corrosión causadas por los contaminantes que trae el crudo desde su explotación. (8)

2.6.4. Factores físicos que influyen en la corrosión

Temperatura: el incremento de este factor puede producir los siguientes efectos:

- La rata de reacción de la corrosión incrementará, se duplica por cada 8°C de incremento de temperatura.
- La solubilidad de los gases disueltos incrementará, así la corrosividad del agua incrementará con la temperatura hasta el punto que los gases disueltos escapan y entonces decrece, en sistemas cerrados la corrosividad continuará aumentando.
- La solubilidad de las sales disueltas será alterada.

Presión: El mayor efecto de la presión es el incremento de los gases disueltos en la medida que la presión aumenta, con un consecuente aumento de la corrosividad del sistema.

Velocidad: el efecto de la velocidad es variable.

- El incremento en la velocidad tiende a incrementar la corrosión general más que la corrosión por picadura.
- Velocidades bajas tienden a incrementar la corrosión por picadura pero disminuye la corrosión general.
- Altas velocidades combinadas con sólidos suspendidos o burbujas de gas producen erosión y también cavitación.
- Bajas velocidades favorecen la producción de Sulfuro ferroso corrosivo.
- Bajas velocidades en sistemas de agua e hidrocarburo, favorecen la separación de las dos fases y así incrementa la tasa de corrosión

2.7. Medidas de protección anticorrosivas en torres de destilación

La mayoría de las plantas de destilación poseen modos de protección anticorrosivas, porque al estar en un procesamiento de refinación, están en constante exposición con múltiples impurezas que trae el crudo, con este motivo se han planteado diversas medidas de protección anticorrosivas.

La corrosión es un fenómeno inevitable a largo plazo si no se toman las precauciones adecuadas, puede debilitar la estructura de las torres, averías

en las instalaciones y contaminación en algunos derivados obtenidos, provocando así fallas en el proceso de refino.

Para lograr un control adecuado en los diferentes procesos de refinación en la torre de destilación de la planta topping se han implementado algunos métodos o análisis para obtener diferentes medidas de protección anticorrosivas entre las cuales tenemos análisis de hierro, análisis de sales, método de las probetas de resistencia eléctrica, análisis del pH. Los métodos de análisis se detallan mejor en el capítulo 3, materiales y métodos.(25)

Agua de lavado: en la cima de la fraccionadora se hace operar la inyección de agua de lavado. Los efectos de la limpieza con agua son:

- Limpiar algunos de los contaminantes formadores de sales, antes de que tengan la oportunidad de reaccionar.
- Lavar las sales que ya se hayan depositado
- Elevar el pH en el punto de rocío acuoso, que se produce en el punto de inyección de agua.

En un sistema de agua de lavado, se inyecta agua por delante del medio ambiente corrosivo. La fuente del agua es generalmente recircular el condensado del acumulador de reflujo de cima de la torre atmosférica, pero también se puede extraer agua agria, otras fuentes de condensado. Aunque un sistema de lavado con agua puede ser una solución muy eficaz, un

sistema mal diseñado y mal mantenimiento pueden añadir a los problemas de corrosión. (1)

Específicamente para la producción de esta planta topping necesitamos un 60% de agua de lavado.

$$126Gpm \times \frac{1bls}{42gl} = 3 B. min^{-1}$$

$$3B. min^{-1} \times \frac{60min}{1h} = 180B. h^{-1}$$

$$180Bh^{-1} \times \frac{24h}{1d} = 4320Bpd$$

7200 Bpd → 100

×= **60% Agua de lavado**

4320 Bpd → X

Esta cantidad es la que se inyecta a la cima de agua de lavado para minimizar la cantidad de cloruros que se produce a causa de punto de rocío.

La **adición de inhibidores** que son principalmente catalizadores de retardo disminuye las probabilidades de corrosión. Los inhibidores son de varios tipos: los inhibidores de absorción que forman una película protectora, los inhibidores son agentes químicos, añadidos a la solución de electrolito,

emigran preferentemente hacia la superficie del ánodo o del cátodo y producen una polarización por concentración o por resistencia.

2.7.1. Inyección de hidróxido de sodio

Los desaladores de una etapa como los usados en esta planta topping no logran eliminar en su totalidad las sales del crudo ya que estos equipos tienen una eficiencia de desalado media del 95 %, por tal motivo se les inyecta una solución cáustica del 5 al 10% en peso de concentración para transformar los cloruros de calcio y magnesio en cloruro de sodio. El cloruro de sodio tiene una constante de hidrólisis (9.13×10^{-6}) menor que las otras sales, con lo cual se minimiza la generación de cloruro de hidrógeno y por ende el ataque corrosivo a la unidad.

El gas cloruro de hidrógeno condensa en la zonas frías (parte superior) de la torre y en contacto con agua se forma ácido clorhídrico.

El agregado de cáustico sustituye los cationes magnesio y calcio por sodio, convirtiendo la mayoría de los cloruros en cloruros de sodio, minimizándose la formación del ácido.

Mecanismo de actuación del hidróxido de sodio en la reducción de cloruros

Reacciona con especies fácilmente hidrolizables para generar cloruro de sodio que es una sal estable y no se hidroliza significativamente a temperaturas por debajo de 538°C (980°F)

Reacciones



Lugar de adición de sosa cáustica

1. Antes del desalador
2. Después del desalador: inmediatamente después del desalador o entre el desalador y los heaters

El control de la corrosión se complementa con el uso de productos químicos, a base de aminas aromáticas debido a su alta propiedad mecánica, que permiten neutralizar el ácido y formar películas protectores en las paredes de los equipos. (5)

Según bibliografía revisada este tratamiento químico para el control de la corrosión ha sido empleado en algunas refinerías dentro del país como son el

complejo Shushufindi y refinería La Libertad y en el exterior como son la Refinería Talara en Perú, complejo Barranca Bermeja en Colombia y refinería Salamanca en México.

Condiciones Operacionales

Estas se deben considerar ya que son muy importantes para el control de la corrosión, algunos métodos usados son:

- Bajando la temperatura se consigue disminuir la velocidad de reacción, por ende se disminuye el riesgo de corrosión.
- Disminuyendo la velocidad de un fluido corrosivo se reduce la corrosión por erosión. Sin embargo, para metales y aleaciones que se pasivan, es más importante evitar las disoluciones estancadas.
- Eliminar el oxígeno de las soluciones acuosas reduce la corrosión especialmente en las calderas de agua.
- La reducción de la concentración de iones corrosivos en una solución que está corroyendo un metal puede hacer que disminuya la velocidad de corrosión, se utiliza principalmente en aceros inoxidable.

2.7.2. Detección de fisuras por corrosión y stress de los metales

Proceso de corrosión: los aceros enseñan una propensión demasiado notable nuevamente en óxidos. Esto se debe a un fenómeno electroquímico donde se comprueba un desarrollo de solubilidad del metal siendo el electrolito la propia atmósfera. Es imprescindible en donde se produzca el fenómeno la presencia de oxígeno.

El proceso de solubilidad tiene lugar a través del transporte de electrones (partículas elementales de carga negativa) de un ánodo a un cátodo. La idea más representativa de este fenómeno lo constituye la pila galvánica constituida por dos metales (o elementos irregulares no homogéneos de un mismo metal), denominados ánodo y cátodo.

Como se mencionó en un principio, la problemática de la corrosión es la destrucción del metal al que afecta, acerca de los destrozos podemos mencionar desde fracturas, hasta fugas en depósitos, disminución de la fortaleza mecánica de las piezas y muchas otras maneras de efectos por ataques. Aun así, lo peor de todo es que si no son prevenidas estas clases de ataques por corrosión, la seguridad de las personas es algo que se ve permanentemente afectado.

Medidas de protección

Preparación de la superficie: es la etapa crucial en la protección del hierro. Sin una adecuada preparación no pueden esperarse resultados satisfactorios de resistencia frente a la corrosión. Por tanto es importante establecer una calidad promedio de pretratamiento en particular en trabajos de relevancia. Para ellos nos podemos basar en una norma sueca STANDARD SIS que relaciona el grado de corrosión de las superficies con el grado de limpieza de las mismas.

Mencionaremos cuatro grupos para la preparación de la superficie:

- Superficie con capa de laminación intacta y prácticamente sin corrosión.
- Superficie con principios de corrosión y donde la capa de laminación comienza a desprenderse.
- Superficie donde las capas de laminación han sido eliminadas por la corrosión o puede eliminarse por raspado. No se observan cavidades.
- Superficie donde la capa ha sido eliminada por la corrosión y se han formado cavidades a gran escala.

Fisuración por Corrosión bajo tensión: es una fractura frágil del componente, aunque normalmente en la zona de fractura no se pueda apreciar corrosión superficial.

Las fisuras por corrosión bajo tensión, stress corrosión cracking (SCC), sólo puede tener lugar cuando se cumplan tres condiciones:

- El material debe tener una determinada composición.
- La superficie del componente debe estar bajo tensión ya sea por trabajo externo de la pieza o tensiones internas.
- El material debe estar sometido a un tipo determinado de ataque.

La SCC acostumbra a afectar las aleaciones compuestas a partir de diferentes elementos de carácter noble, aunque a la práctica solo afecta de forma mayoritaria las aleaciones cobre-zinc.

Un material sometido a elevadas tensiones estructurales siempre será más susceptible a éste tipo de corrosión, así que normalmente se le aplica un tratamiento térmico (revenido, recocido relajador de tensiones) al material para prevenir tales casos.

La norma establece que con el aumento del grado de deformación la tendencia a sufrir de SCC aumenta, pero esto solo vale para las deformaciones de grado pequeño o medio. En caso de deformación elevada o extrema, esta corrosión tiene menos impacto. (1)

2.8. Medición de la corrosión en la cima de la torre de destilación

En la cima de la torre de destilación la corrosión se mide por medio del corrosómetro CK4, en la parte inferior y superior del intercambiador de vapor en las boquillas conocidas como probetas.

El funcionamiento del corrosómetro se basa en conectar el instrumento con la probeta en la parte superior para tomar una lectura, se enciende el instrumento y se espera unos minutos hasta que lea una cantidad, así mismo sucede en la parte inferior.

Se mide la corrosión en tres equipos importantes como son los Intercambiadores de vapor, enfriadores aéreos e Intercambiadores, por medio de probetas incrustadas en estos equipos, tienen que tener un flujo continuo para la lectura de los mismos.

Este sistema de medición de corrosión se usa solamente en refinerías y plantas de químicos especializados en obtener diferentes productos derivados de los hidrocarburos, estas lecturas están en un sistema complejo, para medir el grado de afectación de la corrosión en la planta topping.(25)

2.9. Principales daños causados por la corrosión en equipos

El crudo para poder aprovecharlo como fuente de energía o materia prima es necesario separarlo para así por medio de una fraccionadora poder obtener sus derivados más ligeros, como son la gasolina, turbo, diésel liviano, diésel pesado y residuo.

Esto causa una serie de problemas para los equipos empleados en dichos procesos, tales como la corrosión de los mismos, como también el desgaste de estas unidades de trabajo, el tiempo de operación también es una causa por lo general más común para que ocurran estos inconvenientes.

La corrosión es un fenómeno universal que provoca varios problemas y numerosos daños, primordialmente provocan fallas a equipos empleados para realizar diferentes tipos de trabajos como lo es en este caso el proceso de refinación, también provoca un gran inconveniente en el interior de las tuberías y en si cuesta una gran cantidad de dinero en remplazar estos equipos y el debido cuidado de los mismos.

En la planta topping al estar en constante proceso de refinación, al no tener un mantenimiento adecuado ya que no puede pararse la planta y dejar de producir diésel, los equipos empleados en estos procesos son los más propensos a deteriorarse, y sufren los siguientes imprevistos:

Desgaste de la tubería: es uno de los principales daños causados por acción del flujo que atraviesa por dichas tuberías logrando así desgastarla a medida que pasa el tiempo, se va obteniendo un mayor desgaste a causa de inconvenientes como son por acción de parafinas, ceras e incrustaciones.

Taponamiento en bombas: las bombas son las encargadas de llevar los químicos de un lugar específico a otro, por la falta de mantenimiento o mal manejo de las mismas, son las causas más comunes para que sucedan estos daños como la cavitación, que es cuando succiona aire.

Cuando las bombas no inyectan químicos, lo cual no proporciona el recubrimiento del interior del tubo para proteger de la corrosión y una vez reparada las bombas se duplicara la dosis, según el ingeniero encargado aplicara la dosis necesaria para suplir la falta de los inhibidores de corrosión o del neutralizante orgánico que protegen el incremento de corrosión con respecto al tiempo de la bomba fuera de servicio.

Taponamiento en bombas neutralizantes: al estar en constante funcionamiento, ya que por utilizarlas todos los días son propensos a tener fallas en estos equipos, básicamente dependen de estos implementos para aplicar todos los días el neutralizante orgánico, lo cual es la razón principal para que sucedan estos inconvenientes.

Taponamiento del cosasco: los sistemas de acceso cosasco, son dispositivos de control de la corrosión en plantas petroquímicas, refinerías y en

yacimientos de petróleo en las que son necesarios el acceso al interior de las mismas por ejemplo en el interior de tuberías, para la lectura rápida de dispositivos a alta presión, utilizando este sistema se puede acceder a sistemas de alta presión, en plena presión de trabajo, sin poder parar los equipos o paradas de planta.

Corrosión de la desaladora: cumple un papel muy importante al lavar el crudo para así dejar todas sus impurezas, por otra parte al limpiar el crudo se lo realiza con agua de mar el cual se lo procesa y se lo deja con parámetros óptimos el cual es 0.5 MPY (milésimas de pulgadas por año) para el lavado del crudo en la desaladora, lo que conlleva a corroerse por no dar un mantenimiento adecuado más seguido, cada año se realiza el mantenimiento en todas las plantas de proceso.

Salida de la torre de destilación: en la cima de la torre al salir el destilado en forma de vapor, lo que produce una serie de inconvenientes ya que en esa parte es la que produce la corrosión, por el resultado de dos gases liberados en la unidad como son el ácido sulfhídrico y ácido clorhídrico gaseoso, incrementan la corrosión al pasar como ácidos por causa del azufre que posee el crudo provenientes del horno.

Intercambiador de calor: son áreas donde la temperatura y la turbulencia de la corriente son los más altos y pueden causar problemas de corrosión significativos.

Temperatura de operación de la desaladora, afecta directamente al contenido de agua en el crudo, tanto por la relación que tiene con el rendimiento del equipo como por la dilución que ocasiona.

A mayor temperatura es mejor el rendimiento del equipo, a mayor temperatura mayor cantidad de agua disuelta, el rango de temperatura que oscila para el caso en estudio es de entre 95°C y 98 °C.

CAPÍTULO 3

3. Procedimiento

3.1. Área de trabajo

La inyección de hidróxido de sodio se realizó en campo y los análisis fueron realizados en el laboratorio de hidrocarburos de la compañía petrolera en estudio.

Cada parte de la experimentación se llevó a cabo bajo previa capacitación en cuanto al manejo de equipos a utilizar y acondicionamiento de reacciones además de los respectivos aspectos de seguridad que se tienen en estas áreas de trabajo.

3.2. Materiales y métodos

A continuación se detallan las características y modelos de los equipos que se utilizan en el desarrollo de este trabajo.

3.2.1. Equipos

- Bomba neumática williams
- Colorímetro Dr. 890, laboratorio de hidrocarburos,

- Medidor de pH HI 4521-02, laboratorio de hidrocarburos,
- Corrosometer Rohrback CosascoCK 4, laboratorio de hidrocarburos

3.2.2. Materiales

- Materiales de vidrio: vasos de precipitación, probetas, matraces, agitadores, cubetos de 10ml, pipetas
- Agitador magnético modelo IKA Color Squid.,
- Pera
- Tanque de acero inoxidable
- Mirilla dosificadora, tubing de acero inoxidable y quill, para inyectar el químico en forma paralela al flujo y evitar contacto directo con la tubería.

3.2.3. Reactivos

- Agua Destilada.
- Ferrover.
- Soluciones buffer pH 4, pH 7, pH 10
- Nitrato de plata (0,2256 N y 1,128 N)
- Dicromato de potasio
- Hidróxido de sodio (NaOH al 7%).

3.3. Análisis Preliminares

El fenómeno de corrosión en esta planta se controla mediante la inyección de químicos (filmante y neutralizante) es por esto que antes de desarrollar nuestra prueba inyectando hidróxido de sodio hicimos una valoración técnica de ciertos parámetros que nos ayudaran a un mejor análisis de la efectividad del tratamiento propuesto. Se realizaron análisis previos para llevar un registro de cloruros, pH, hierro y tasa de corrosión. Así mismo analizamos que tanto ayuda inyectar agua de lavado hacia la bajante del domo como medio de control a la corrosión.

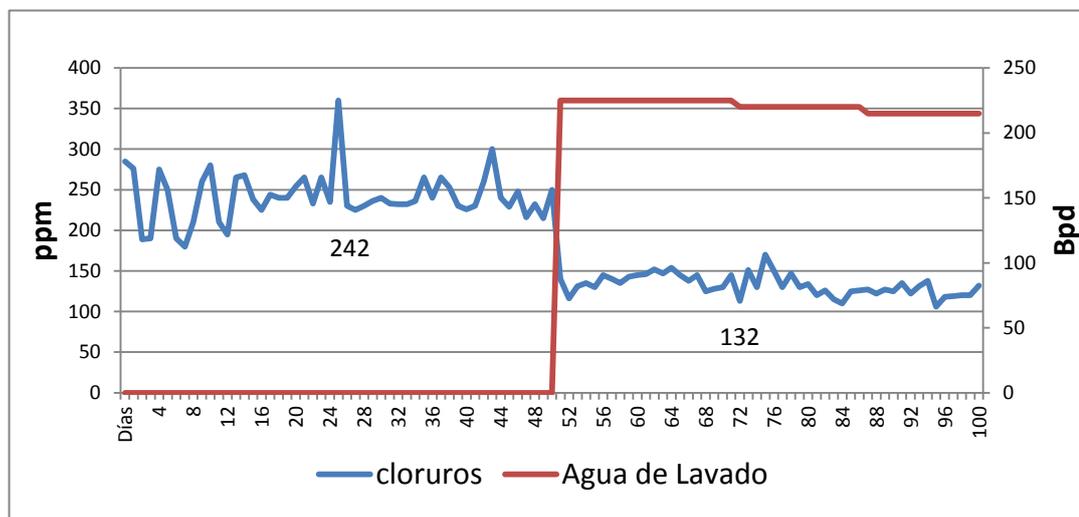


Figura 4. Concentración de Cloruros en relación al agua de lavado

Autor: Jazmín Huiracocha

Los valores de cloruros medidos están en valores relativamente elevados por encima del valor de referencia bibliográfica de 100 ppm (normativa NACE). Se recomienda la inyección de hidróxido de sodio como complemento y salvaguardar a la eficiencia del desalador, incluso se logra aumentar la eficiencia de éste.

Según prueba de campo realizada una disminución de agua inyectada hacia la bajante del domo se traduce en un aumento de los niveles de cloruros, por lo que se recomienda la inyección de agua conjunta con la inyección de sosa como medida de contribución al control de cloruros presentes.

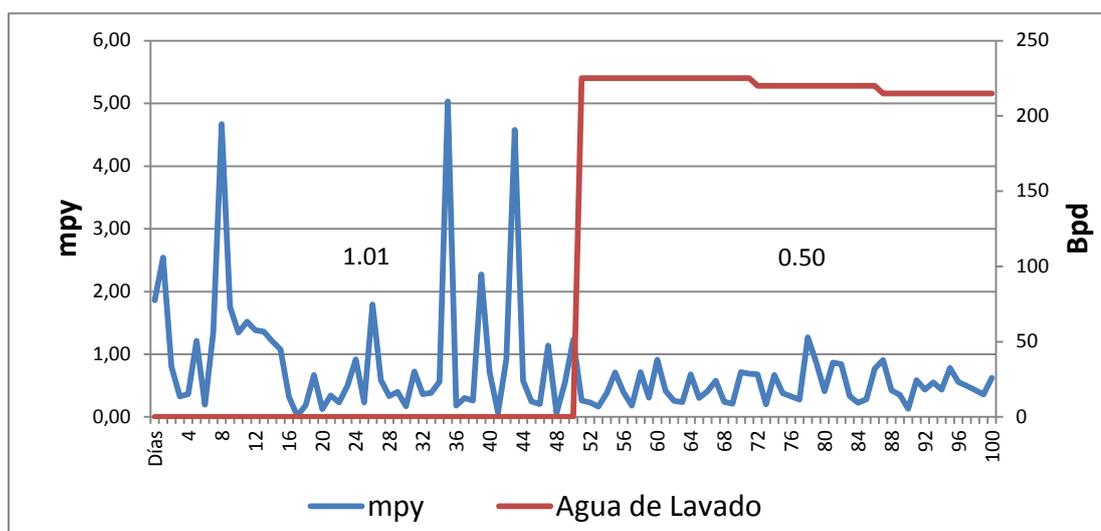


Figura 5. Tasa de corrosión en relación al agua de lavado

Autor: Jazmín Huiracocha

En general, los valores de tasa de corrosión medidos son relativamente bajos 1.0 mpy según normativa NACE, sólo se supera el límite puntualmente por ejemplo en caso de no inyectar agua de lavado en la bajante del domo. Este comportamiento es indicativo de que a pesar de los niveles elevados de cloruros detectados, los químicos (filmante y neutralizante) están ejerciendo su función de manera eficiente.

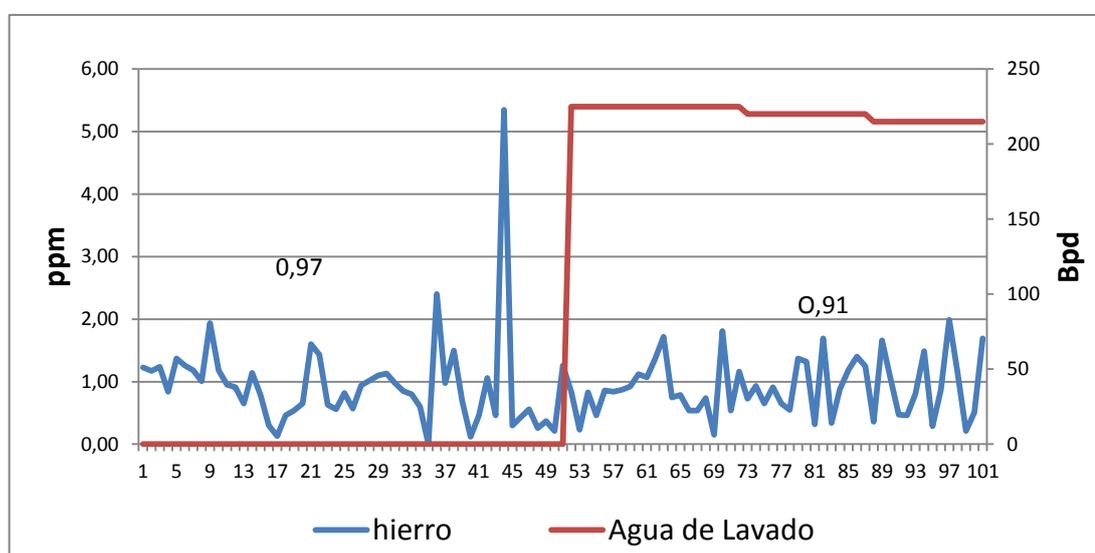


Figura 6. Concentración de hierro en relación al agua de lavado

Autor: Jazmín Huiracocha

Los valores de hierro disuelto en agua medidos son relativamente bajos inferiores a 3 ppm (aunque no hay una referencia concreta en este caso), y se corresponden con las bajas tasas de corrosión registradas. En este caso, los niveles de hierro medidos no se ven afectados por cambios en la cantidad de agua inyectada en la bajante del domo.

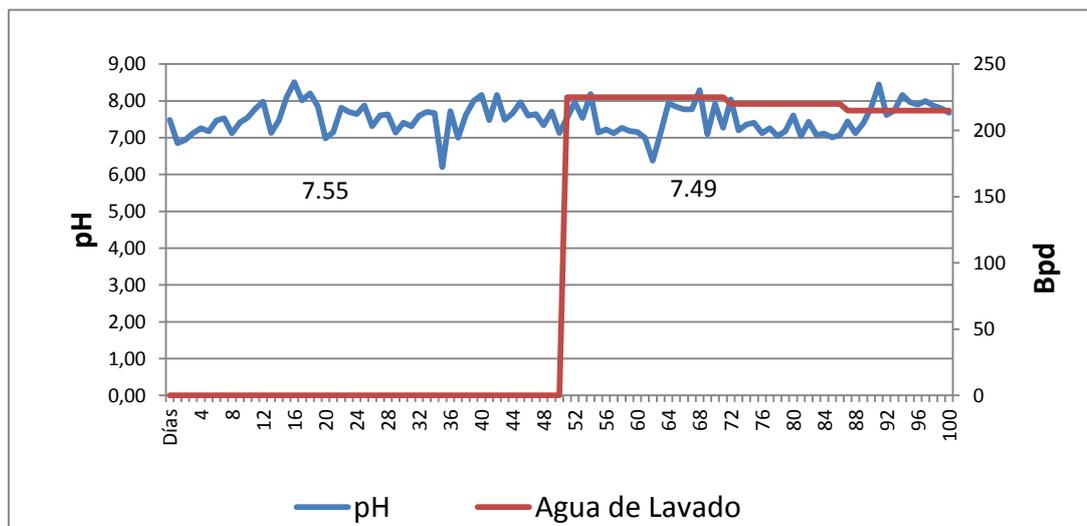


Figura 7. pH en relación al agua de lavado

Autor: Jazmín Huiracocha

Los valores de pH son relativamente elevados (básico, por encima de 7) posiblemente atribuible a la inyección de neutralizante. Estos niveles elevados de pH contribuyen a las bajas tasas de corrosión medidas.

Conclusiones de los Registros: Los valores de cloruros presentes son elevados, las tasas de corrosión y los contenidos de hierro disuelto detectados son relativamente bajos, esto es atribuible a la eficiencia de los químicos inyectados, neutralizante que eleva el pH y filmante que protege a los internos de la corrosión.

A pesar de que las tasa de corrosión registrada son bajas, se recomienda la prueba de inyección de sosa para controlar los niveles elevados de cloruros

que constituyen un riesgo potencial particularmente en situaciones en las que se vea reducida la eficiencia de los químicos.

3.4. Condiciones Experimentales.

La inyección de hidróxido de sodio fue realizada directamente en el sistema, en el crudo desalado, inmediatamente después de la desaladora antes de que la temperatura del crudo supere los 300°F, como prueba en campo. Solución de hidróxido de sodio al 7% (de 1 a 3.5 PTB).

El atomizador se instala en dirección al flujo de crudo y direccionado en posición vertical para evitar aplicación frontal que choque con la pared del tubo o línea de crudo.

La inyección debe realizarse con quill y accesorios de acero inoxidable.

Todos los análisis de cloruros, hierros y pH fueron llevados a cabo en el laboratorio de hidrocarburos de la planta a temperatura ambiente (25°C),

- Análisis de hierro

Llenar 2 cubetas con 10 ml de muestra, añadir a uno de las cubetas añadir el contenido de un sobre de reactivo de hierro total ferrover en polvo, la mezcla

se tornará anaranjada esto verifica la presencia de hierro. Tapar la cubeta y agitar, esperar 3 minutos, le otra cubeta con muestra nos servirá de blanco para encerar el equipo. Colocamos el blanco en el soporte portacubetas, tapamos el instrumento, pulsamos la tecla Zero/scroll, la pantalla indicará "0.00", sacamos el blanco y procedemos a leer nuestra muestra, la pantalla nos indicará el resultado en mg/L de hierro.

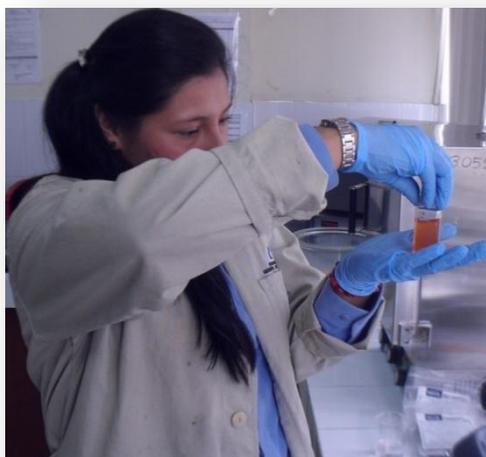


Figura 8. Mezcla de ferover en muestra

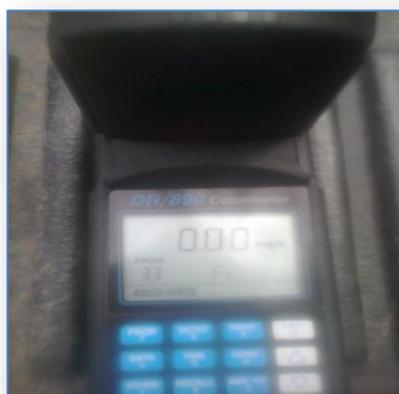


Figura 10. Colorímetro Dr. 890

- Análisis de cloruros

Colocar 5 ml de la muestra en agua en un matraz Erlenmeyer de 125ml, ajustar el pH entre 7 a 8,3 se añaden: 2 gotas de carbonato de sodio 0.1 N, 2 gotas de fenolftaleína (0.25%), tiene que producirse un color rosa, se añaden unas gotas de ácido sulfúrico 0.1N necesarias hasta que vire a incoloro, agregar 3 gotas de Dicromato de Potasio al 5% y titular con Nitrato de Plata 0.01N hasta que vire de amarillo a rojo ladrillo. Para los cálculos utilizamos la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{mEq}}{\text{l}} \text{ de Cl} = \frac{VxNx1000}{\text{mL de muestra}}$$

Donde:

V= mL de AgNO_3

N= Normalidad de AgNO_3



Figura 9. Adición de dicromato de potasio



Figura 10. Titulación con nitrato de plata

- Análisis de pH

Enjuagar el electrodo con agua destilada, agitarlo para eliminar el agua y secarlo con papel absorbente. Colocar la muestra en un vaso de precipitación en cantidad suficiente aproximadamente 150 ml de tal forma que el electrodo quede sumergido en la muestra.

Verificar que la temperatura de la muestra este entre $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, esto es aplicable cuando el equipo no realice compensación automática de temperatura. Colocar el agitador magnético en la muestra, de tal manera que se quede sumergido, presionar “medir” para comenzar la medición inmediatamente, una vez estabilizada la lectura, tomar el dato.

El pH si es de 4.5 muestra una severa corrosión, en el rango de 4.5 - 6.0 es baja corrosión y de 6.0 – 8.0 es de menor grado de corrosión.



Figura 11. Medición de pH

- Monitoreo de corrosión a través de probetas

El monitoreo de la corrosión es el principal parámetro que permite determinar la vida útil de un componente en una instalación, los datos obtenidos permite detectar las posibles fallas en el material, detectar problemas de corrosión, elaborar programas de control de corrosión y de mantenimiento, verificar tendencias de deterioro, etc.

En este método se incrustan las probetas en el interior de los equipos donde se realizan las mediciones de corrosión como por ejemplo en los intercambiadores, y aerofriadores, se realizan dos lecturas una en la parte superior del y otra en la parte inferior de los mismos, se prende el equipo de lectura y se procede a esperar la cantidad medida.



Figura 13. Medición de velocidad de corrosión

Autor: Jazmín Huiracocha

3.5. Propósito de la prueba

Disminuir el medio corrosivo del fluido en el domo de la torre de destilación con la mínima inyección de hidróxido de sodio al 7% en el crudo desalado proveniente de la desaladora.

3.6. Desarrollo de la prueba

La prueba se establece en 4 etapas de 3 días cada una, en total 12 días de dosificación y en los cuales se realizarán análisis de pH, hierro, cloruros y mpy. La duración de la prueba debe tomarse como algo orientativo y pueden requerirse más días de prueba hasta alcanzar niveles constantes en las medidas.

La inyección de agua es aconsejable ya que contribuye a la dilución de las especies agresivas y disminuye los problemas de deposición de sales. Por lo que probaremos realizar la prueba con inyección del agua de lavado y según la siguiente tabla.

Tabla 2. Cronograma de dosificación

SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO				
DENSIDAD 079.9Kg/m ³				
CONCENTRACION NaOH 7%				
ETAPA	PRUEBA DIA	PETRÓLEO DE ALIMENTACION BPD	HIDROXIDO DE SODIO	
			PTB	GPD
1	1	7200	1	11
	2	7200	1	11
	3	7200	1	11
2	4	7200	2	23
	5	7200	2	23
	6	7200	2	23
3	7	7200	3	34
	8	7200	3	34
	9	7200	3	34
4	10	7200	3.5	40
	11	7200	3.5	40
	12	7200	3.5	40

Durante el desarrollo de la prueba se hará seguimiento de los valores de Cloruros ppm, hierro ppm y pH, en el agua del acumulador, cada dos horas en el día y cada 4 horas en la noche y monitoreo de probeta Microcor instalada al ingreso del aerofriador.

La cantidad de hidróxido de sodio inyectado se puede aumentar hasta 3.5 PTB (si no se alcanzan niveles de cloruros deseados a las dosis inferiores de inyección)



Figura 12. Punto de inyección con quill-línea de ingreso

Autor: Jazmín Huiracocha



Figura 13. Cubeto que contiene el tanque de sosa caustica y facilidades de inyección

Autor: Jazmín Huiracocha

CAPITULO 4

4 Resultados

4.1 Resultados obtenidos en la prueba

En la siguiente tabla podemos apreciar los resultados de los análisis realizados durante el periodo de prueba del tratamiento. Han sido considerados la concentración de hierro, cloruros, corrosión, pH, y dosificación de hidróxido de sodio

Tabla 3. Resultados análisis y dosificación

Etapa	Día	Hora	API Carga	Hierro (ppm)	Cloruros (ppm)	pH	NaOH-PTB	MPY E2	Neutralizante GPD	
1	1	07h00	17.8	1.24	152	7.54	0	0.69	9	
		10h00		1.04	128	8.77	1	0.69	9	
		13h00		1.30	136	7.64	1	0.69	9	
		16h00		1.37	125	7.69	1	0.69	9	
		19h00		1.33	126	7.54	1	0.69	9	
	2	07h00	17.8	1.48	120	7.61	1	0.67	9	
		10h00		0.68	132	7.34	1	0.67	9	
		13h00		1.16	134	8.4	1	0.67	9	
		16h00		1.43	140	7.64	1	0.67	9	
		19h00		1.05	136	7.54	1	0.67	9	
	3	07h00	17.4	1.64	125	7.61	1	0.54	9	
		10h00		1.63	126	7.34	1	0.54	9	
		13h00		1.59	131	8.4	1	0.54	9	
		16h00		1.49	124	7.64	1	0.54	9	
		19h00		1.32	112	7.54	1	0.54	9	
2	4	07h00	17.4	1.27	120	7.64	2	0.79	9	
		10h00		1.11	122	7.71	2	0.79	9	
		13h00		1.02	90	7.83	2	0.79	9	
		16h00		0.94	86	8.32	2	0.79	9	
		19h00		0.95	82	7.84	2	0.79	7	
	5	07h00	17.6	0.76	95	7.24	2	0.51	7	
		10h00		1.16	90	8.41	2	0.51	7	
		13h00		1.49	88	8.42	2	0.51	7	
		16h00		1.53	96	8.57	2	0.51	7	
		19h00		0.64	98	8.01	2	0.51	7	
	6	07h00	17.3	0.25	91	8.08	2	1.0	5	
		10h00		0.58	94	7.45	2	1.0	5	
		13h00		0.55	87	7.50	2	1.0	5	
		16h00		0.56	90	7.30	2	1.0	5	
		19h00		0.50	80	7.15	2	1.0	4	
3	7	07h00	17.5	0.54	86	7.10	2	0.94	4	
		10h00		0.56	84	7.58	2	0.94	4	
		13h00		0.97	55	7.31	2	0.94	4	
		16h00		0.53	50	7.32	2	0.94	4	
		19h00		0.21	56	7.28	2	0.94	4	
	8	07h00	17.4	0.3	58	7.46	3	0.47	4	
		10h00		0.47	56	7.71	3	0.47	4	
		13h00		0.91	46	7.41	3	0.47	4	
		16h00		0.59	49	7.23	3	0.47	4	
	9	07h00	17.7	0.45	49	7.38	3	0.2	4	
		10h00		0.41	48	7.64	3	0.2	4	
		13h00		0.61	49	7.34	3	0.2	4	
		16h00		0.45	48	7.11	3	0.2	4	
	4	10	07h00	17.5	0.78	46	7.26	3.5	0.30	4
			10h00		0.86	36	7.13	3.5	0.30	3
13h00			0.81		35	7.26	3.5	0.30	3	
16h00			0.41		35	7.04	3.5	0.30	3	
11		07h00	17.2	0.69	36	7.12	3.5	0.61	3	
		10h00		0.21	32	7.21	3.5	0.61	3	
		13h00		0.81	34	7.36	3.5	0.61	3	
		16h00		0.63	35	7.17	3.5	0.61	3	
12		07h00	17.4	0.94	36	7.04	3.5	0.25	3	
		10h00		0.68	32	7.43	3.5	0.25	3	
		13h00		0.73	34	7.36	3.5	0.25	3	
		16h00		0.88	36	7.08	3.5	0.25	3	

Gráficos realizados en base a resultados obtenidos

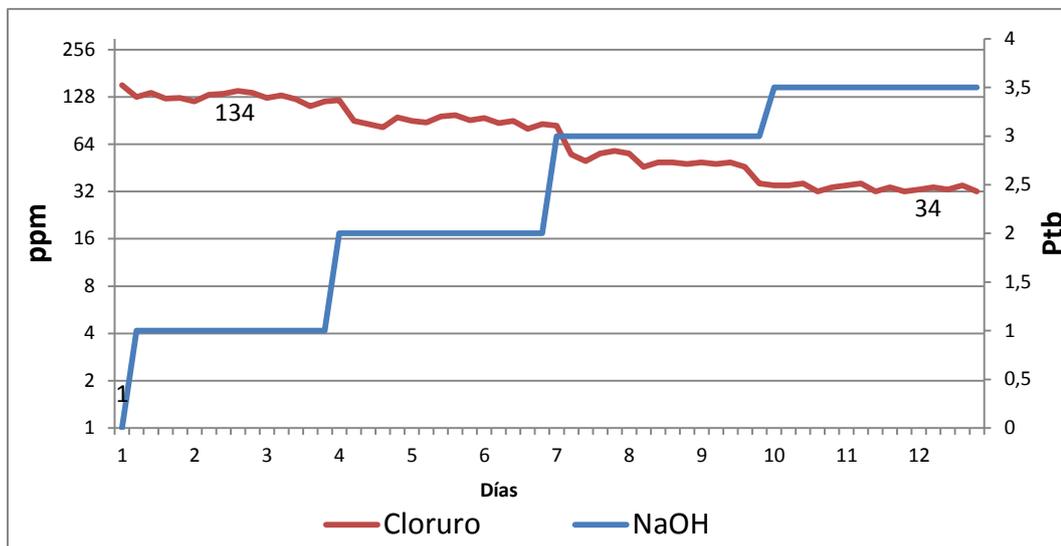


Figura 14. Concentración de Cloruros en relación a concentración de hidróxido de sodio

Autor: Jazmín Huiracocha

Se observa el descenso en el valor de cloruros al incrementarse la inyección de hidróxido de sodio. El grado de corrosión por causa de la eficiencia de los iones cloruros es moderado, ya que no sobrepasa los límites permitidos de corrosividad. Baja: 50, moderada: de 50 hasta 200 y severa: de 200 a 500 (ppm).

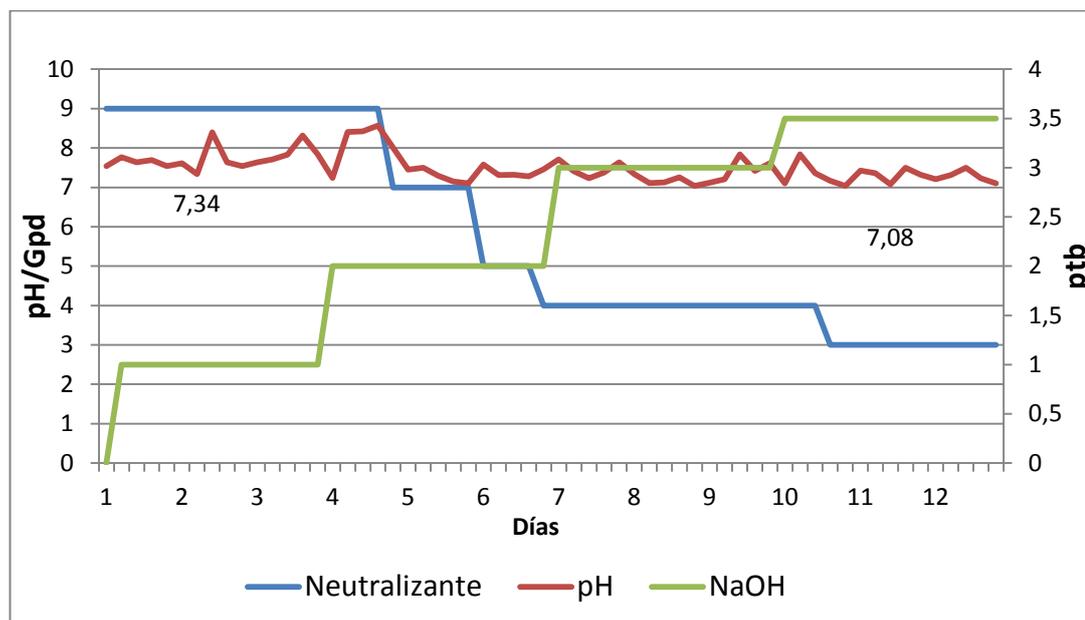


Figura 15. Relación hidróxido de sodio/pH/neutralizante

Autor: Jazmín Huiracocha

La tendencia decreciente en la inyección de amina neutralizante se relaciona directamente con el incremento en la inyección de hidróxido de sodio, el valor de pH en el agua del acumulador se controla en valores mayores a pH 7 ajustando frecuentemente la dosis de amina neutralizante. Es decir hay un evidente ahorro en la dosificación de neutralizante para el ajuste del pH.

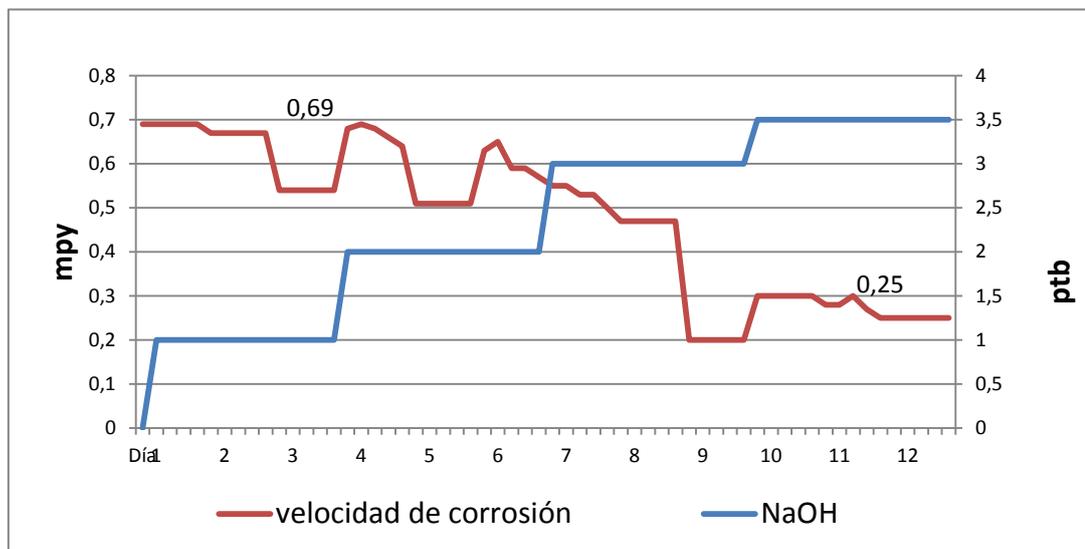


Figura 16. Velocidad de corrosión en relación a concentración de hidróxido de sodio

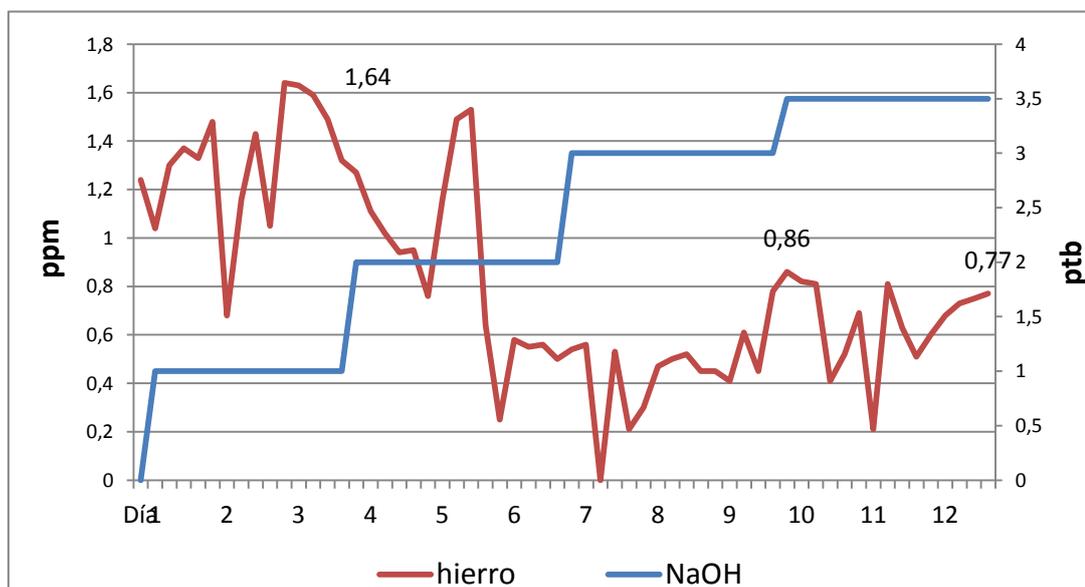


Figura 18. Concentración de hierro en relación a concentración de hidróxido de sodio

Autor: Jazmín Huiracocha

La velocidad de corrosión ha permanecido en control durante la prueba, con valores menores a 1 mpy corrosión baja y valores de hierro menores a 2 ppm.

4.2 Análisis de rentabilidad

El Beneficio de la dosificación de hidróxido de sodio se evidencia en los resultados de esta prueba y en lo fácil que resultó la instalación del sistema de inyección ya que solo se necesitó un tanque de almacenamiento, una bomba dosificadora, boquilla de inyección, tuberías y accesorios todos estos materiales suministrados de la misma bodega de la planta.

Por lo que la rentabilidad del sistema se evalúa por el precio del hidróxido de sodio que se dosifica.

El saco de 25 kg de hidróxido de sodio tiene un valor de \$0.90, se necesitan 6 sacos para obtener el tanque de 330 galones. Según los resultados la dosificación diaria adecuada es de 28 galones de 2,5PTB. Se necesitaría llenar el tanque 2 veces por mes.

$$28 \times 30 = 840 \text{ galones/mes}$$

$$6 \text{ sacos} \longrightarrow 330 \text{ galones}$$

$$X \longrightarrow 840 \text{ galones}$$

$$X = 15.27 \text{ sacos}$$

$$16 \text{ sacos } (0.90) = 14.40/\text{mes}$$

$$14.40 \times 12 = \$172.80/\text{año}$$

El ahorro generado a raíz de la inyección de soda es muy grande además del que corresponde a la disminución del consumo de demás químicos para el control de la corrosión como son la amina neutralizante.

Y no se diga lo que implicaría una parada de planta y reposición de equipos por corrosión, debido al efecto del ácido clorhídrico en el tope de UDP, tales como: platos de destilación y copas de burbujeo superiores, la cúpula de la columna, las tuberías de tope, las válvulas de control, los paquetes de tubos de intercambiadores de calor y aerofriadores, accesorios y demás.

Todo esto en un gasto mucho mayor que la instalación y dosificación de hidróxido de sodio para controlar el efecto corrosivo en la torre de destilación.

CAPÍTULO 5

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

La inyección de hidróxido de sodio al crudo desalado a la salida del desalador, reduce la formación de cloruros que generan corrosión en el domo de la torre fraccionadora.

Al reducir la formación de cloruros se reduce la cantidad de amina neutralizante necesaria para mantener un medio de pH ideal para la formación de película con la inyección de amina filmica o inhibidor de corrosión.

Al disminuir la inyección de amina neutralizante en el domo se reduce el ensuciamiento del sistema domo, aerofriador, y acumulador, producido por la formación de sulfuro de hierro cuando se mantiene pH mayor a 7,5, determinado en el agua del acumulador.

La neutralización es monitoreada a partir de la medición de pH en las aguas de tope de torre, un agua ácida indica la presencia de ácido clorhídrico que no ha sido neutralizado, un agua básica indica una excesiva neutralización, no obstante, el pH seleccionado para el agua de tope no depende solamente

de la neutralización del ácido clorhídrico sino que también será función de la acción corrosiva del ácido sulfhídrico. La agresividad del ácido sulfhídrico es poca a bajas temperaturas mientras este en estado gaseoso, en estado líquido, la solubilidad de este compuesto en agua depende del pH de la misma, es casi nula para pH menores a 5 y comienza a ser significativa por encima de pH 7. El estudio de la corrosión por ácido sulfhídrico demuestra que es necesario trabajar a valores de pH menores que 7, de acuerdo con esto la neutralización debe realizarse de manera que el pH resultante no sea tan bajo, que ocurra corrosión ácida debido a una insuficiente neutralización del ácido clorhídrico, y no sea tan alto que ocurra corrosión por disolución del ácido sulfhídrico, lo que provoca la precipitación del sulfuro de hierro (agua negra).

Durante el desarrollo de la prueba se reduce la formación de ácido clorhídrico y se realizan ajustes frecuentes en la inyección de Neutralizante para evitar el incremento de pH a valores mayores a 7.5 debido a que a este valor de pH el ácido sulfhídrico incrementa su solubilidad haciéndose más corrosivo, generando ensuciamientos y agua negra producto de la precipitación del ácido sulfhídrico en la corriente del domo, estos depósitos de sulfuro pueden ocasionar corrosión bajo depósito y obstrucción a los capilares del aroenfriador.

La velocidad de corrosión mpy observada en probeta microcorr instalada al ingreso del aroenfriador permanece en control, 0.50 mpy promedio. La

corrosión es un fenómeno que se controla pero no se detiene, por ello es necesario tomar todas las acciones oportunas para mitigar su impacto y evitar daños mayores en las instalaciones y equipos.

5.2 Recomendaciones

La corrosión es el fenómeno creciente en toda unidad o planta de destilación, para el control de la misma, tenemos que aplicar una gran cantidad de químicos para retardar este gran inconveniente que causa grandes pérdidas económicas a la industria petrolera.

- Se recomienda la inyección controlada de hidróxido de sodio al 7%, de acuerdo a parámetros y resultados de la prueba.
- Según prueba de campo realizada una disminución de agua inyectada hacia la bajante del domo se traduce en aumento de los niveles de cloruros, por lo que se recomienda la inyección de agua conjunta con la inyección de sosa como medida de contribución al control de cloruros presentes.
- Mantener valores de pH generalmente comprendidos entre 5.5 y 7.5, parámetros controlados en el agua del acumulador.

- Instalar una válvula solenoide que actúe en la bomba y suspenda la inyección de hidróxido de sodio en caso de presentarse una emergencia y parada de las bombas A/B.
- Observar todas las precauciones y tomar medidas de seguridad necesarias durante su manipulación para evitar eventos que puedan lesionar gravemente al o los involucrados, ya que el hidróxido de sodio en concentración mayor o igual al 5% provoca quemaduras graves.

BIBLIOGRAFÍA

1. Askeland, D., Ciencia e ingeniería de los materiales, España, Editorial Paraninfo, 2001
2. Bilurbina, L. y Liesa F., Corrosión y Protección, España, Ediciones UPC, 2003
3. Degremont; manual tecnico del aguas, España, Ediciones Urmo, 1979
4. Edmondson, J.G. and Lehrer, S.E. "Advances in Neutralizing Amine Technology," presented at NACE corrosion/94.
5. EPPetroecuador, Destilación Atmosférica, Manual de entrenamiento Tyro, Ecuador
6. Fontana, M.G. Corrosion Engineering, Singapur, Editorial McGraw-Hill, 1987, p. 39-50.
7. Forero, J. y Duque, J., New Contact system in crude oil desalting process; Ecopetrol Instituto Colombiano del petróleo A.A 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia.
8. French, E. C. and Fahey, W. F., "Water Soluble Filming Inhibitor System for Corrosion Control in Crude Unit Overheads", nace corrosion/83.

9. Gómez, F y Alcaraz, Diego., Manual básico de corrosión para ingenieros, Capitulo 5, pag 81, 2004
10. Hansen D., Missert. N, corrosión, passivation and anodic films, New Jersey, the electrochemical society, 2010.
11. Hausler, R. H. and Coble, N. D., "Corrosion Control in Crude Unit Overhead Systems," Departamento de Refinación, Mayo 1972.
12. Hopp, V., Fundamentos de Tecnología Química, Barcelona, Editorial Reverté, 1994
13. Kraus, R. Introducción a la corrosión y la protección de los metales, La Habana, Editorial Enpes, 1997.
14. Marcus, P., Oudar, J. Corrosion mechanisms in theory and practice. Nueva York, Editorial Dekker Inc., p. 2-10.
15. Merrick, R. D. and Auerbach, T., "Crude Unit Overhead Corrosion Control," presented at nace corrosion/83.
16. Ministerio y Energía y Minas; seminario de refinación y control de pérdidas en refinerías; octubre 4-9, 2004
17. National association of corrosion engineers (NACE), "basic corrosion course student manual" 2.004.
18. Otero, E., Corrosión y degradación de materiales, España, Editorial Síntesis, 1997.
19. Protección en el interior de ductos con inhibidores; Pemex diciembre 2000.

20. Rodriguez, M., Corrosión de acero al carbono en presencia de inhibidores de corrosión e hidrocarburos, México, Mc Graw Hill, 2007.
21. Scully, J.C., Fundamentos de la corrosión, Madrid, Editorial Alhambra S.A, 1968
22. Sydney H. Avner. Introducción a la metalurgia física, México, Editorial Mc. Graw-Hill, 1991.
23. Tealdo, G., Inyección de soda cáustica en el crudo para el control de la corrosión en el sistema de tope de la unidad de destilación primaria de refinería Conchán, Tesis de Grado, Lima-Perú, 2009
24. Uhlig H, Corrosión y control de la corrosión, Editorial Urmo, Bilbao, 1975
25. Villacrés Jaime; Optimización del sistema de desalado en la refinería estatal de esmeraldas, quito 1986
26. Wells, R. B. and Carson, H. S. "Chemical Control of Crude Unit Corrosion and Fouling Problems", nace corrosion/78.
27. Wuithier, P. El petróleo, refino y tratamiento químico, Tomo 1, España, Editorial Compañía Española de Petróleos, 1972